

## KÉNSAV OLDATBAN KORRODEÁLÓDÓ VAS AKTIVÁLÁSI ENERGIAJÁNAK MEGHATÁROZÁSA, II.

Írta: SÁROSINÉ KIRÁLY IRÉN és HEGYI ÁRPÁD

Méréseinket A—38 minőségi jelzésű acéllal, és alacsony  $p_H$ -ju halogénionokat és diciklohexilamint (a továbbiakban: DCHA) tartalmazó kénsavas oldatokban végeztük, az előző munkánkban [17] leírt kísérleti körülmények között. Célunk az volt, hogy megfigyeljük az aktiválási energia változását az alkalmazott inhibitor hatására. Szükségszerű ezért beszélni az inhibitorokról.

A fémek, s köztük éppen a legnagyobb mennyiségben használt vas korrozójának csökkentése, illetve megakadályozása szempontjából — a sokféle lehetőség közül — igen fontos az *inhibitorokkal történő védelem*. Az általunk vizsgált diciklohexilamin (DCHA) az ipar — elsősorban a kőolajipar — fontos inhibitora, melyet magasabb hőmérsékleten működő berendezések védelmére alkalmaznak.

Az inhibitorok osztályozásával és hatásmechanizmusával sok kutató foglalkozott. A hatásmechanizmusokat és gyakorlati alkalmazásukat összefoglaló szakirodalom egyáltalán nem, vagy csak igen korlátozott mértékben áll rendelkezésre. Különböző tanulmányokban számos kutató foglalkozott az inhibitorok elméletével, azonban ezek nem egységesek. Még az inhibitorok fogalmának vonatkozásában is vannak eltérő nézetek. EVANS [1] az inhibitorhatást szembeállítja a passzivitás jelenségével. Szerinte az inhibíciót bizonyos anyagoknak a közegben való tartós jelenléte okozza, a passzivitás viszont olyan állapot, amely fennmarad akkor is, ha a fémeket a közegből eltávolítjuk. PUTILOVA [2] csak olyan anyagokat nevez inhibitoroknak, amelyek az oldat agresszivitását ugyan nem csökkentik, de a fém felületén adszorpciót réteget alkotva csökkentik a korrozio sebességét. Így választja az inhibitoroktól a dezaktivátorokat, amelyek az oldat agresszivitását csökkentik, és lényegesen megváltoztatják az oldat jellegét.

FISCHER [3, 4] szerint az inhibitorok olyan anyagok, amelyek minden fajta elektródfolyamatok, illetve az egyes részfolyamatok sebességét csökkentik. Ő tehát az újabb értelmezésnek megfelelően a korrozio sebességének csökkentését előidéző anyagokat nevezi inhibitoroknak. Az inhibíció kiindulását figyelembe véve két csoportot különböztet meg:

1. Az inhibíció kiindulhat az elektród felületéről, arról a felületről, amelyet az inhibitor többé- vagy kevésbé befed. Ezt a folyamatot *felületi inhibíciónak* nevezi.

2. Az inhibíció kiindulhat az elektródfelületet körülvevő folyadékfilmből is. Ilyenkor a folyamatot *elektrolitfilm inhibíciónak* nevezi.

Az inhibitor és a fémfelület között létrejött kapcsolat mértéke alapján megkülönböztet: *fizikai és kémiai inhibitorokat*.

A fizikai inhibitorokra jellemző, hogy fizikailag adszorbeálódott anyagok, melyek elektrosztatikus, vagy van der Waals-féle erők által reverzibilisen kötődnek a felületen annak kémiai megváltoztatása nélkül. A kémiai inhibitorok kémiai erőkkel kötődnek a védendő fém felületére. A kémiai inhibitorokat tovább osztályozza, és megkülönböztet: *kémiszorpció, passziváló, fedőréteggépző inhibitorokat*. Ha az inhibitor adszorpciója specifikus és irreverzibilis — tehát ténylegesen töltésátmenet jön létre az oldott anyag és a szilárd felület között — akkor kémiszorpcióról beszélünk. A szorpció és a fedőréteggépző inhibitorok között az a különbség, hogy míg a szorpciónál csak monomolekulás réteg alakul ki, addig a fedőréteggépzők több molekulás réteget alkotnak.

JOFA [5], FISCHER [6] és HACKERMAN [7] a szerves inhibitorok — különösen az amin inhibitorok — esetén az inhibíciót elsősorban ezen vegyületek fémfelületén bekövetkező adszorpciójának eredményeként fogják fel. Több kutató megfigyelte, hogy bizonyos anionok jelenléte a korrozív közegben megnövelheti az egyes organikus inhibitorvegyületek hatásfokát, amennyiben ezen anionok és organikus vegyületek együttes alkalmazásakor nagyobb inhibítív hatás tapasztalható, mint

bármelyik komponenssel, külön-külön. Ez a szinergetikus hatás figyelhető meg haloidionok és aminok egyidejű alkalmazásakor savas közegben a vas korróziójánál is.

MALOWAN [8] már 1951-ben szabadalmaztatta a  $J^-$ -ion és organikus aminok keverékét inhibíciós célra az acél  $H_3PO_4$ -oldatban bekövetkező korróziójának gátlására. JOFA [9] és más kutatók [10] azt tapasztalták, hogy vasnak aminok által történő inhibíciója sokkal hatásosabb HCl oldatban, mint  $H_2SO_4$  oldatban, aminek oka a  $Cl^-$ -ion jelenléte. Alátámasztja ezt HACKERMAN [11] is, aki diamilamin valamint *n*-decilamin hatását vizsgálta vas különböző savakban bekövetkező korróziójánál  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  és  $PO_4^{3-}$  anionok jelenlétében. Eredményei azt mutatják, hogy a  $Cl^-$   $Br^-$   $J^-$  sorrendben nő az aminok inhibíciós hatása, míg a többi anionnál ez nem tapasztalható. A haloidionok és aminok (mely utóbbiak savas oldatokban kationokként viselkednek) szinergetikus hatása összetett jelenség, amely többféle mechanizmussal magyarázható.

A különböző módszerekkel végzett kísérletek eredménye alapján igen valószínű az az elképzelés, mely az inhibitor-hatásfok megnövekedését a két ionfajta — a haloid anionok és az organikus kationok — fémfelületén való együttes specifikus adszorpciója okozza [12], illetve bizonyos körülmények között pl.  $HClO_4$  oldatokban különböző koncentrációjú haloidionok esetén a vas felületén az organikus vagy anorganikus komponens az adszorpcióból felületi film kialakulásába mehet át.

Az adszorpció három különböző típusa tételezhető fel:

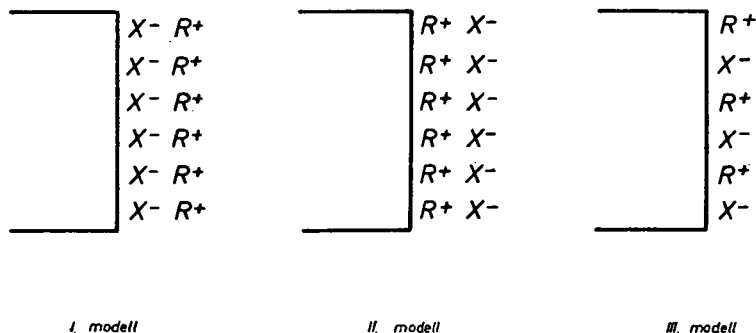
1. ha az adszorpció lokalizált és specifikus, akkor az anionok elsősorban a fémfelület lokálanódjain, míg a szerves kationok a lokálkatódjain adszorbeálódnak (vagy más speciális aktív korróziós helyeken, mint pl. diszlokációs helyek),

2. feltételezhető egy nem lokalizált adszorpció is, amely valószínűleg fizikai jellegű,

3. az inhibíció mechanizmus adszorpcióból a komplex filmréteg képződésébe mehet át, mint azt PUTILOVA [13], továbbá HORNER és RÖTTGER [14] is feltételezte. Az adszorpció ezen három típusa kevert formában is megvalósulhat.

A haloidionok és aminok fémfelületen történő együttes adszorpciójával kifejtett inhibítív hatást bizonyítja HACKERMAN [12], aki a vas oldódásánál ( $HCl$  és  $HClO_4$  oldatokban végzett kísérleteket haloidionok és aminok jelenlétében) az elektromos kettősréteg-kapacitás mérésekből nyert felületi borítottság fokát hasonlította össze a korrózió mért sebességével és köztük lineáris kapcsolatot talált. A haloidionok és aminok szinergetikus hatásaként bekövetkező inhibitor adszorpciónak három lehetséges modelljét mutatja (Hackerman szerint) az 1. ábra. Az ábrán  $R^+$  jelenti az organikus kationt,  $X^-$  a haloidiont.

Feltételezhető, hogy a III. modell — melynél az  $R^+$  és  $X^-$ -ionok együttes adszorpciója lép fel — illetve az I-es és III-as modell kombinációja közelíti meg leginkább a valóságot JOFA [15, 16] az I-es modell kialakulását tartja valószínűnek  $J^-$ -ion tartalmú oldatokban, organikus kationok jelenlétében.



1. ábra

## Kísérleti eredmények és értékelésük

A 2., 3., 4. és 5-ös ábrák tartalmazzák a különböző hőmérsékleten felvett polarizációs görbéket. A közölt ábrák alapján az 1. táblázat néhány fontos korróziós jellemzőt tartalmaz.

Előző közleményünkben [17] található (5)-ös egyenlet alapján számítottuk a látszólagos aktiválási energiákat:

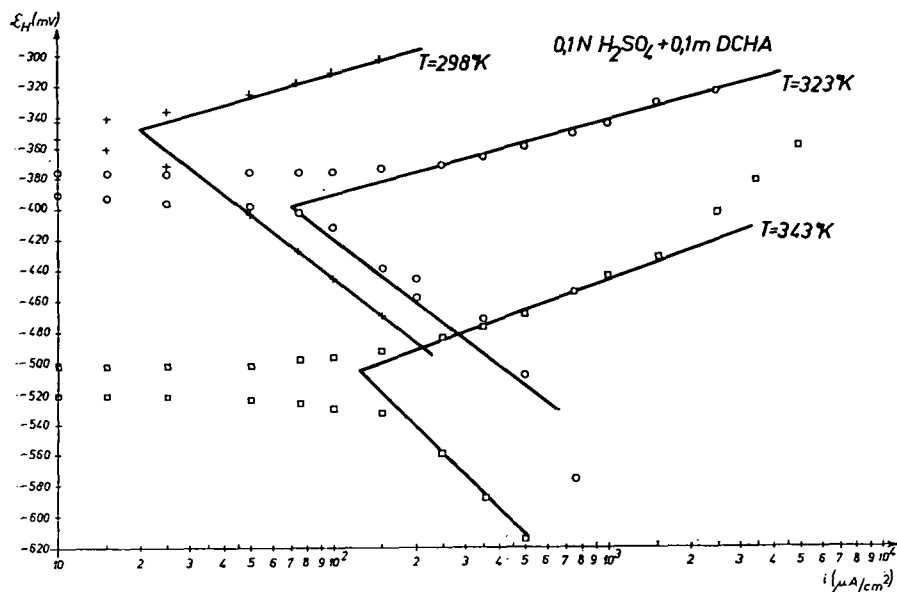
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA oldatban	$U_e = 7,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1N NaCl oldatban	$U_e = 6,17 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1N NaBr oldatban	$U_e = 5,95 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1N NaJ oldatban	$U_e = 5,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

1. táblázat

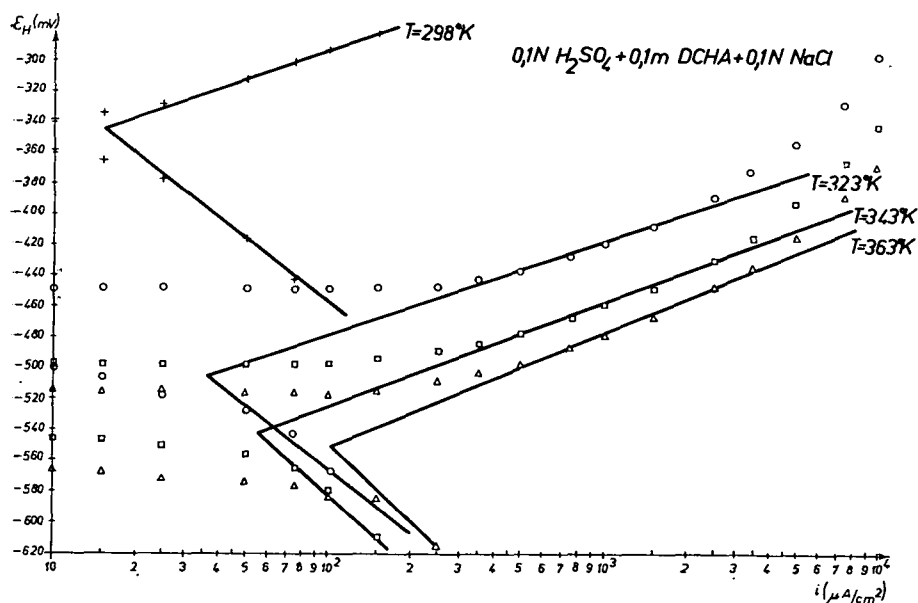
Ábra-szám	A vizsgált oldat	Az absz. hőm. K°-ban	$i_{\text{kor}} \mu\text{A}/\text{cm}^2\text{-ben}$	$\varepsilon_{\text{kor}}$ mV-ban
2.	0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA	298	20	- 347
		323	69	- 398
		343	125	- 505
3.	0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1 N NaCl	298	15	- 344
		323	35	- 505
		343	56	- 542
		363	103	- 552
4.	0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1 N NaBr	298	12	- 342
		323	28	- 402
		343	52	- 468
		363	95	- 520
5.	0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 m DCHA + 0,1 N NaJ	293	10	- 318
		323	56	- 376
		343	115	- 436
		363	170	- 489

Feltételezhető, hogy a DCHA-nak 0, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban történő oldódása protonálódás általi óniumion-képződéssel kapcsolatos. A savanyú oldatban túlnyomórészt kationos formában jelenlevő inhibitornak elektroszorpció általi megkötődése látszik valószínűnek.

A DCHA inhibitor hatékonyságának megnövekedését haloidionok jelenlétében az általunk vizsgált oldatokban is a szinergetikus hatás eredményének kell tekinteni. JOFA és munkatársai [15, 16] meggondolásaihoz hasonlóan feltételezhető, hogy a vas felületén olyan Fe-X<sup>-</sup> átmeneti komplexumok képződnek, melyek negatív végükkel az oldat felé orientálódnak. Így lehetővé válik, hogy a jelenlevő DCHA<sup>+</sup>-kationok a haloidionok közvetítésével kapcsolatot létesítsenek a felületi fématomokkal, stabilizálják az átmeneti komplexumokat és ezáltal gátolják a fémionok további oldatba

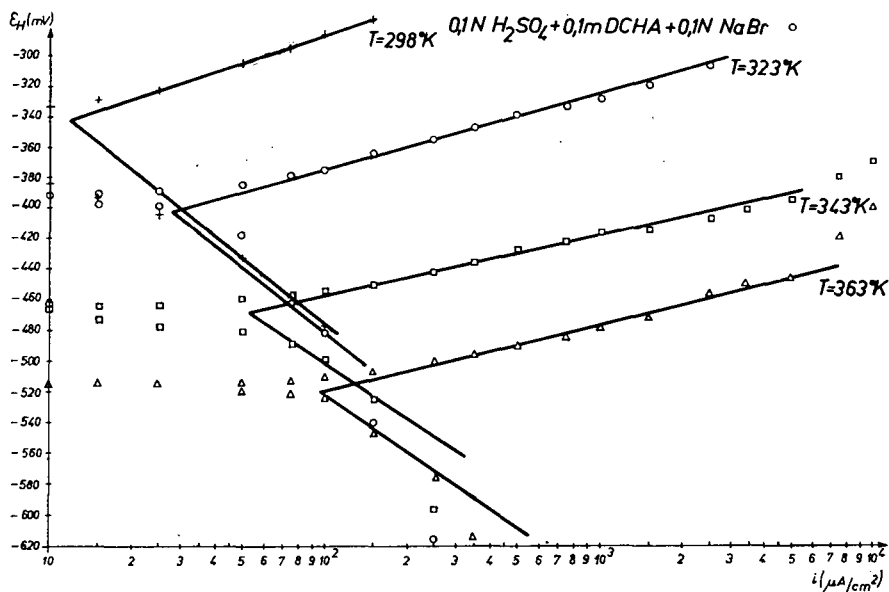


2. ábra.

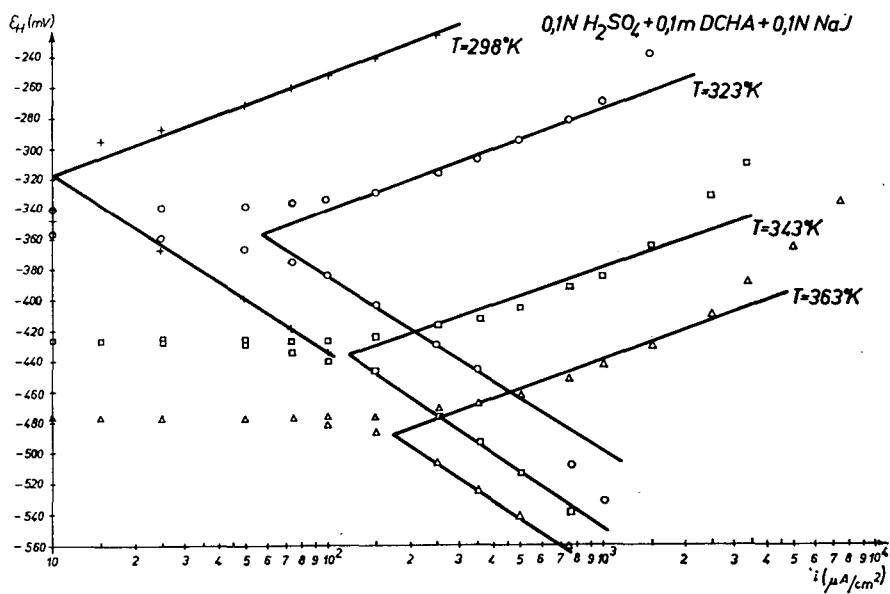


3. ábra.

menetelét. Az így kialakult komplex filmréteg (specifikusan adszorbeálódva az acél felületén) csökkenti a fémoldódás sebességére jellemző korróziós áramsűrűséget. A méréseink alapján számított aktiválási energiákból reálisnak látszik ama feltevés, hogy a vas felületén létrejött komplexfilmréteg leggyorsabban, tehát a legkisebb akti-



4. ábra.



5. ábra.

válási energiával, a  $J^-$ -ion tartalmú oldatban alakul ki. Lassabban jön létre e védőréteg a  $Br^-$ ,  $Cl^-$  és a haloidokat nem tartalmazó oldatokban. Az aktiválási energia csökkenése tehát feltételezhetően összefügg az átmeneti komplexum képződésének sebességével.

Méréseink folyamán a hőmérséklet növelésével (egyébként változatlan oldatösszetétel esetén) növekedett a vas oldódási sebessége, illetve a korróziós potenciál ( $E_{\text{korr}}$ ) negatív irányba tolódott el.

### Összefoglalás

A—38 minőségű acél korrózióját vizsgáltuk különböző hőmérsékletű alacsony  $p_{\text{H}}$ -jú kénsavas oldatokban, diciklohexil-amin és halogénionok jelenlétében. Meghatároztuk ezen oldatokban a látszólagos aktiválási energiákat. Azt tapasztaltuk, hogy az aktiválási energia értéke csökken a vas felületén létrejött komplex filmréteg képződésének sebességével. A hőmérséklet növelésével a korróziós potenciál negatív irányba tolódott el.

### IRODALOM

- [1] EVANS, U. R.: Korrosion, Passivitat und Pberflachenschutz von Metallen, Berlin, Springer Verl., 1939.
- [2] PUTILOVA, I. N.: Zs. Brik. Himii 12, 1298—1301, 1955.
- [3] FISCHER, H.: Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion. Ferrara, 28 septembre 1. er Octobre, 1960.
- [4] FISCHER, H.: Z. Elektrochem. 54, 459, 1959.
- [5] JOFA, Z. A., TOMASOVA, G. N.: Corrosion 19, 12, 1963.
- [6] FISCHER, H.: „Sorptionen” 1 st Europeen Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1960.
- [7] HACKERMAN, N., MAKRIDES, A. C.: Ind. Eng. Chem. 46, 523, 1954.
- [8] MALOWAN, J. E.: U. S. Pat. 2, 567, 156, Sept. 4, 1951.
- [9] JOFA, Z. A.: Acad. Sci. URSS 84, 573, 1952.
- [10] CAVALLARO, L., FELLONI, L., TRABANELLI, G., PULIDORI, F.: Electrochim. Acta 9, 485, 1964.
- [11] HACKERMAN, N., SNAVELY, E. S., PAYNE, J. S.: Journal of the Elektrochemical Soc. 677—681, 7, 1966.
- [12] HACKERMAN, N., MURAKOWA, T., NAGAURA, S.: Corrosion Sci. 79—89, 7, 1967.
- [13] PUTILOVA, I. N., BALSIN, S. A., BORONICK, V. P.: „Metalic Corrosion Inhibitors”. Pergamon Press. New-York, 1960.
- [14] HORNER, L., RÖTTGER, F.: Korrosion, 16, 57, Verlag Chemie, Weinheim Berstr. 1963, Werkstoffe. Korros. 15, 125; 15, 228, 1964.
- [15] JOFA, Z. A., BATRAKOV, V. V.: Elektrochim Acta, 9, 1945, 1964.
- [16] JOFA, Z. A.: Comptes Rendus du. 2 éme Symposium Europeen Sur les Inhibiteurs de Corrosion, Szz, V. Suppl. 4, 93, 1966.
- [17] SÁROSINÉ KIRÁLY IRÉN és HEGYI ÁRPÁD: Kénsavas oldatban korrodeálódó vas aktiválási energiájának meghatározása, I. Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 123—127, 1974.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ ЖЕЛЕЗА, ПОДВЕРГАЮЩЕГОСЯ КОРРОЗИИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Шарошине И. Курай и А. Хеду

Мы исследовали коррозию стали качества А-38, в растворах серной кислоты разной температуры с низким  $p_{\text{H}}$ , в присутствии дициклогексилamina и галоидных ионов. Мы определили предполагаемые энергии активации в этих растворах. Мы наблюдали, что количество энергии активации снижается со скоростью создания комплексного слоя плёнки создающегося на поверхности железа. С возрастанием температуры коррозионный потенциал продвинулся в негативном направлении.

BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSENERGIE  
VON IN SCHWEFELSÄURELÖSUNG KORRODIERENDEM EISEN, II.

*Frau Irene Sárosi und Á. Hegyi*

Es wurde die Korrosion von Stahl der Qualität A-38 in Schwefelsäurelösungen verschiedener Temperatur und pH-Werte im Beisein von Dicyklohexan und Halogenionen untersucht und in diesen Lösungen die scheinbare Aktivierungsenergie ermittelt. Dabei zeigte sich, dass der Wert der Aktivierungsenergie mit der Geschwindigkeit der Entstehung der an der Eisenoberfläche zustande gekommenen komplexen Filmschicht nachlässt. Erhöhung der Temperatur zeitigte Verschiebung des Korrosionspotentials in negativer Richtung.